Beiträge zur Kenntniss fünfgliedriger Kohlenstoff-Stickstoffringe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

August Jonas

aus Rospe, Rheinprovinz

Assistent am chem. Laboratorium der k. b. Akademie der Wissenschaften zu München.

München 1890.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Beiträge zur Kenntniss fünfgliedriger Kohlenstoff-Stickstoffringe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

August Jonas

aus Rospe, Rheinprovinz

Assistent am chem. Laboratorium der k. b. Akademie der Wissenschaften zu München.

München 1890.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Hans Freiherrn von Pechmann, auf dessen Anregung und unter dessen gütiger Leitung vorliegende Untersuchungen ausgeführt wurden, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf von Baeyer für das Interesse, welches er stets meinen Arbeiten schenkte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichniss.

	Seite
Einleitung	9—19
Experimenteller Teil	20
I. Methylphenylisotriazol	20—26
Nitroproduct	24
Sulfosäure	25
II. Phenylisotriazylalkohol	26—27
III. Phenylisotriazylaldehyd	28—31
Hydrazon	30
IV. Phenylisotriazolnitril	31—33
V. Phenylisotriazolmonocarbonsäure	34—40
Salze	37
Ester	39
VI. Phenylisotriazol	41—43
Nitroproduct	42
VII. Amid der Phenylisotriazolmonocarbonsäure	44—45
VIII. Thioamid	45—46
IX. Phenylisotriazylamin	47—50
Hydrochlorat	48
Chlorplatinat	49
Verhalten der Phenylisotriazolmonocarbonsäure gegen Reductionsmittel	50—52

Einleitung.

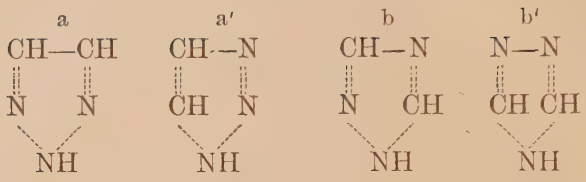
Der am längsten bekannte stickstoffhaltige Fünfring ist das Pyrrol. Dasselbe wurde zuerst von Runge[1]) im Steinkohlentheeröl und etwas später von Anderson[2]) im Knochenöl aufgefunden. v. Baeyer und Emmerling[3]) fassten dasselbe zuerst als Ring auf und stellten hierdurch zwischen Pyrrol und Indol[3]) dieselben Beziehungen her, welche nach der Körnerschen Hypothese[4]) zwischen Pyridin und Chinolin bereits bestanden.

Von dem Pyrrol lässt sich eine Anzahl von Verbindungen mit höherem Stickstoffgehalt ableiten und zwar in der Art, dass die Methingruppen des Pyrrols successive durch Stickstoffatome ersetzt werden. Was die Isomerieverhältnisse der so entstehenden Körper anbetrifft, so erhellt sofort, dass beim Eintritt von einem Atom Stickstoff in das Pyrrol zwei, beim Eintritt von zwei Atomen Stickstoff vier und beim Eintritt von drei Atomen Stickstoff wieder zwei isomere Körper entstehen müssen, wie es folgende Formeln verdeutlichen.

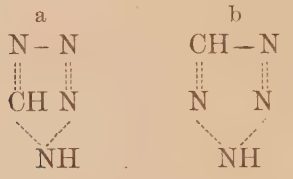
I.

[1]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 31, 67. [2]) Ann. 80, 63; 105, 349. [3]) Ber. III., 517. [4]) Ber. I., 17; II. 679. [5]) Zeitschr. Chem. 1871, 117.

II.



III.



Ein Teil dieser Verbindungen ist bekannt. Entsprechend der Formel Ia sind die von Knorr[1]) entdeckten, zuerst für Chinizinverbindungen gehaltenen Pyrazole[2]) zusammengesetzt, deren einfachster Repräsentant, das Pyrazol, in neuester Zeit von E. Buchner[3]) sehr wahrscheinlich erhalten worden ist. Entsprechend der Formel Ib sind die vor kurzer Zeit von A. Wohl und W. Markwald[4]) dargestellten Imidazole, sowie nach Japp[5]) die von Debus[6]) entdeckten Glyoxaline[7]) constituirt.

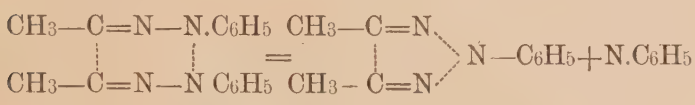
Verbindungen, welche den Formeln IIa', IIb' und IIIb entsprechend zusammengesetzt sind, kennt man bis jetzt noch nicht. Dagegen entsprechen der Formel IIa die von H. v. Pechmann entdeckten Isotriazole[8]), der Formel IIb die Triazole[9]) und der Formel IIIa die Tetrazole[10]) von J. A. Bladin.

---

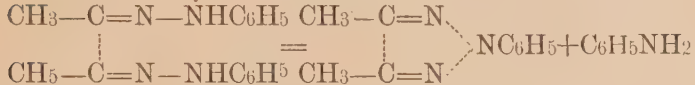
[1]) Ber. XVI., 2597. [2]) Ber. XVII., 546, 2032, 2049, 2053, 2057; Ber. XVIII., 311, 931, 2256; Ann. 238, 143; Ber. XVIII., 2131. [3]) Ber. XXII., 2165. [4]) Ber. XXII., 568. [5]) Ber. XV., 2419. [6]) Ann. 107, 204. [7]) }{ 7, 254; 14, 161; Ber. IX. 1543, X., 1374; Ber. XV., 1494; Ann. 214, 325. [8]) Ber. XXI., 2751. [9]) Ber. XVIII., 1544, XIX., 2598, XXI., 3063, XXII., 796, 1748. [10]) Ber. XVIII., 1550, 2907, IXX., 2604; XXII., 1748.

Die Isotriazole sind bereits auf drei verschiedenen Wegen erhalten worden.

I. Aus Osotetrazonen durch Erwärmen mit Salzsäure[1])



II. Aus Osazonen durch Abspaltung von Anilin.

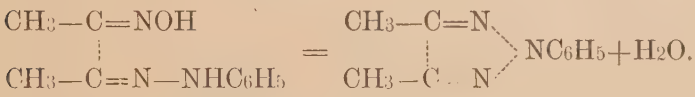


Dieselbe kann bewerkstelligt werden:

a) Durch Einwirkung von Salzsäure.[2])

b) Durch Destillation. (K. Auwers u. V. Meyer[3].)

III. Aus Hydrazoximen durch Abspaltung von Wasser.



Dasselbe wird erreicht:

a) Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydrazoxime[4]).

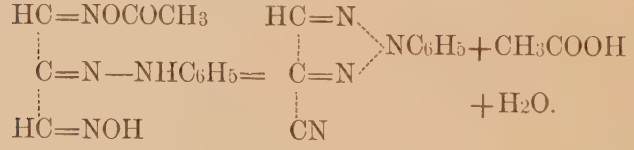
b) Durch Erhitzen der Hydrazoxime oder deren Monoacetate mit Essigsäureanhydrid.

c) Durch Erhitzen der Hydrazoxime oder deren Monoacetate mit verdünnten Alkalien, kohlensauren Alkalien oder auch allein mit Wasser.

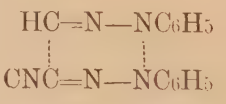
Durch die Untersuchungen von H. v. Pechmann[5]) sind das Methylphenylisotriazol, das Dimethylphenylisotriazol, sowie die Phenylisotriazolmonocarbonsäure und einige Salze der letzteren bekannt geworden. K. Auwers und V. Meyer[6]) stellten das Triphenyl-

[1]) Ber. XXI., 2757. [2]) Ber. XXI., 2758. [3]) Ber. XXI., 2806. [4]) Ber. XXI., 2759. [5]) Ber. XXI., 2751. [6]) Ber. XXI., 2806.

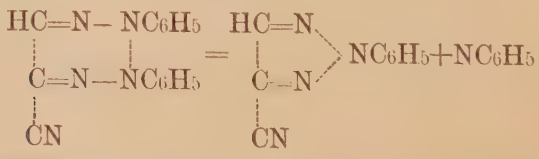
isotriazol dar. Zur Darstellung weiterer Triazolverbindungen und zwar von Derivaten des Methylphenylisotriazols erwies sich das Dinitrosoacetonhydrazon [1]) als ein sehr zweckentsprechendes Ausgangsmaterial. Behandelt man das Dinitrosoacetonhydrazon, welches durch die Arbeiten von H. v. Pechmann leicht zugänglich geworden ist, mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, so erhält man eine Monoacetylverbindung, wie schon von H. v. Pechmann und K. Wehsarg [2]) angegeben worden ist. Kocht man diese Acetylverbindung mit Essigsäureanhydrid oder besser mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink, so entsteht unter Abspaltung von Wasser und Essigsäure das Nitril der Phenylisotriazolmonocarbonsäure, wie es folgende Gleichung veranschaulicht.



Dasselbe Nitril bildet sich, wenn man das von v. Pechmann und Wehsarg [3]) dargestellte Glyoxalcyanidosotetrazon



mit Salzsäure erwärmt. Die Reaktion verläuft ebenso, wie bei der Bildungsweise der Isotriazole aus Osotetrazonen auf Seite 11 angegeben wurde.

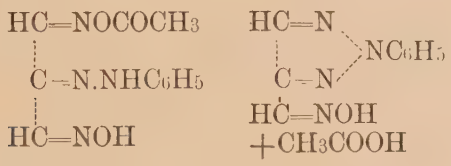


[1]) Ber. XXI., 2992. [2]) Ber. ibid. [3]) Ber. XX., 3000.

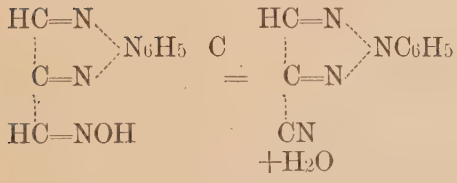
Erhitzt man die Acetylverbindung des Dinitroso-acetonhydrazons längere Zeit mit einer verdünnten wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron, so tritt unter Essigsäureabspaltung ebenfalls Isotriazolbildung ein. Das erste Produkt dieser Reaktion ist zweifellos das Oxim des Phenylisotriazylaldehyds. Unter den herrschenden Bedingungen geht dasselbe jedoch zum grössten Teil unter Wasserabspaltung in das oben erwähnte Nitril über, welches dann allmählich zu Amid und Säure verseift wird, so dass schliesslich das Reaktionsprodukt ein Gemenge der genannten vier Verbindungen darstellt.

Die verschiedenen Phasen der Reaktion lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen.

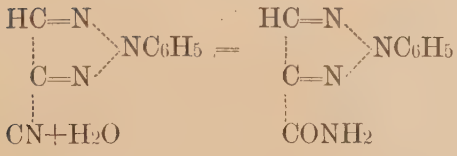
I.



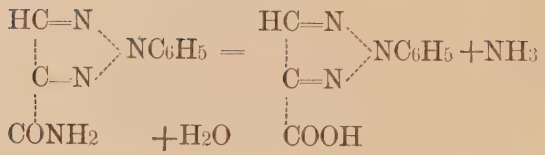
II.



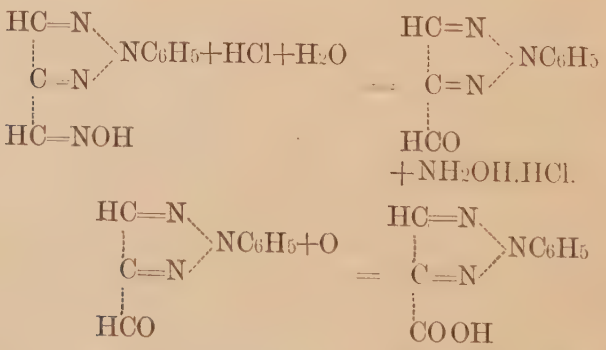
III.



IV.



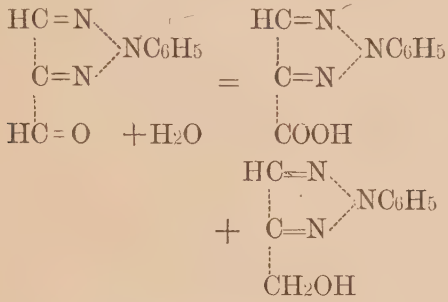
Das bei dieser Reaktion entstehende Oxim ist schon vor einiger Zeit von H. v. Pechmann und K. Wehsarg[1]) dargestellt und beschrieben worden, jedoch ohne Angabe näherer Anhaltspunkte über die Constitution desselben. Dass diese Verbindung das Oxim des Phenylisotriazylaldehyds ist, geht daraus hervor, dass es leicht gelingt durch Kochen mit Säuren die Isonitrosogruppe als Hydroxylamin abzuspalten und zwar unter Bildung eines Körpers, des Phenylisotriazylaldehyds, welcher alle für Aldehyde charakteristischen Reaktionen gibt und durch Permanganatlösung in der Kälte quantitativ zu Penylisotriazolmonocarbonsäure oxydirt wird.



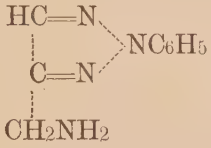
Der Phenylisotriazylaldehyd zeigt ein den aromatischen Aldehyden ähnliches Verhalten. Er reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Kochen und wird

[1]) Ber. XXI., 2992.

durch concentrirte Alkalien quantitativ nach folgender Gleichung in Phenylisotriazolmonocarbonsäure und Phenylisotriazylalkohol zerlegt.



Ein mit dem so gebildeten Phenylisotriazylalkohol identischer Körper entsteht, wie zu erwarten war, wenn man auf Phenylisotriazylamin [1]) salpetrige Säure einwirken lässt.

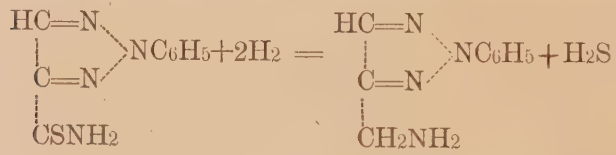


Merkwürdigerweise lösen sich sowohl der Alkohol als auch der Aldehyd in verdünnten wässrigen Alkalien, besonders bei schwachem Erwärmen leicht auf und scheiden sich beim Ansäuern wieder unverändert ab. Auch durch Schütteln mit Aether lassen sich die beiden Verbindungen der alkalischen Lösung wieder entziehen. Das Hydrazon des Aldehyds ist dagegen in Natronlauge nicht löslich. Durch Einwirkung von Natrium und Benzylchlorid eine Benzylgruppe in den Alkohol einzuführen, um so ein saures Wasserstoffatom nachzuweisen, ist nicht gelungen.

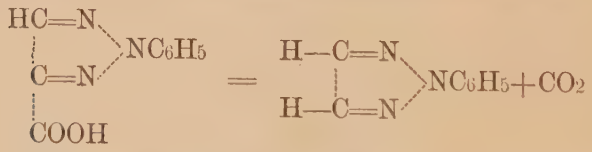
Weitere Derivate des Methylphenylisotriazols lassen sich aus dem Phenylisotriazolnitril gewinnen. In alko-

[1]) Seite 47.

holischer Lösung bei Gegenwart von etwas Ammoniak nimmt das Phenylisotriazolnitril leicht ein Molekül Schwefelwasserstoff auf unter Bildung des Thioamids der Phenylisotriazolmonocarbonsäure. Behandelt man dieses in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure, so wird es schon in der Kälte allmählich zu dem entsprechenden Amin dem Phenylisotriazylamin reducirt.

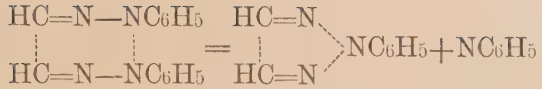


Es ist dieser Körper eine dem Benzylamin sehr ähnliche Base, welche begierig Kohlensäure und Wasser aus der Luft anzieht unter Bildung eines festen Carbonates, sich mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte sofort verbindet und, wie schon erwähnt, durch salpetrige Säure in Phenylisotriazylalkohol verwandelt wird. Aus der Phenylisotriazolmonocarbonsäure bildet sich durch Abspaltung von Kohlensäure das Phenylisotriazol.

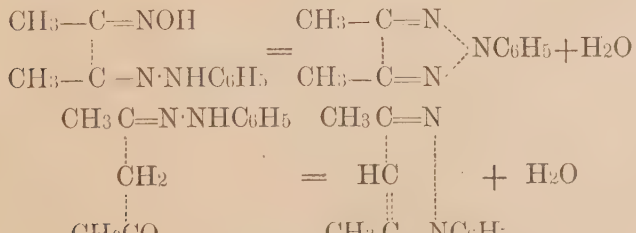


Durch Destillation mit Natronkalk lässt sich die Abspaltung der Kohlensäure nicht erreichen, weil hierbei der Triazolring vollständig zerstört wird, ziemlich glatt jedoch durch Destillation des Silbersalzes. Das Phenylisotriazol ist ein schweres, farbloses Oel, welches seinen Homologen in jeder Beziehung ähnlich ist. Es bildet sich auch beim Erwärmen von Glyoxalosotetrazon[1]) mit Salzsäure.

[1]) Ber. XXI., 2756.

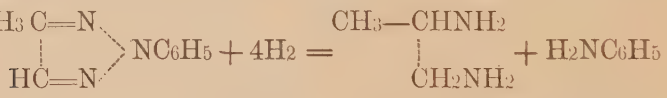


Wie aus dem Erwähnten ersichtlich ist, bilden die beschriebenen Isotriazolverbindungen eine den entsprechenden Benzolverbindungen vollständig analoge Reihe. Wie sich der Benzylalkohol, der Benzaldehyd, die Benzoësäure, das Benzonitril, das Benzamid, das Thiobenzamid und das Benzylamin vom Toluol ableiten, so leiten sich die erwähnten Isotriazole vom Methylphenylisotriazol ab. Auch lassen sich gewisse Beziehungen zwischen den Isotriazolen einerseits, den entsprechenden Benzolderivaten anderseits nicht verkennen. Was nun die Ringnatur der Isotriazole anbetrifft, so lassen die verschiedenen Bildungsweisen sowie die grosse Beständigkeit dieser Körper im Verein mit der Analogie mit den Benzolderivaten wohl keine andere Deutung zu, als dass in denselben ein ringförmig geschlossener Atomcomplex enthalten ist. Dass dieser Ring in der That die von H. v. Pechmann angegebene Constitution hat, das macht die Bildung der Isotriazole aus Hydrazoximem durch Wasserabspaltung sehr wahrscheinlich. Dieselbe lässt sich doch wohl am ungezwungensten durch die Annahme erklären, dass analog der Bildung der Pyrazole aus 1,3 Diketonen und Phenylhydrazin der Imidwasserstoff der Hydrazingruppe an der Wasserbildung teilnimmt.



Würde bei der Triazolbildung der Imidwasserstoff nicht an der Reaktion theilnehmen, so müsste ein Wasserstoffatom des Benzolkerns in Reaktion treten, und es müsste so, was von vornherein unwahrscheinlich ist, ein Ring von sieben oder mehr Atomen gebildet werden. Ausserdem würde ein Körper dieser Constitution wegen des Vorhandenseins einer Imidgruppe mit salpetriger Säure reagiren und bei der Spaltung durch Reduktion wahrscheinlich Phenylendiamin liefern müssen. Beides ist jedoch nicht der Fall.

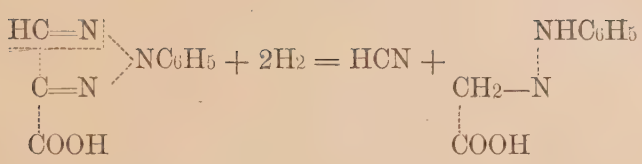
Wie H. v. Pechmann[1]) angegeben hat, würde ein Beweis für die Fünfringformel erbracht sein, wenn es gelänge ein Isotriazol durch Reduction in Anilin und ein aliphatisches Diamin zu spalten, wie es folgende Gleichung angibt.



Es wurde eine ganze Anzahl von Versuchen gemacht, das Methylphenylisotriazol in der angegebenen Weise zu spalten, jedoch ohne Erfolg. Anilin konnte unter den Reduktionsprodukten nachgewiesen werden, Propylendiamin jedoch nicht.

Einen unerwarteten Verlauf nimmt die Reduktion der Phenylisotriazolmonocarbonsäure. Es tritt hierbei nicht, wie gehofft wurde, Abspaltung von Anilin unter Bildung von Diamidopropionsäure ein, sondern es entsteht merkwürdigerweise unter Abspaltung von Cyanwasserstoff Hydrazidoessigsäure. Obgleich durch diese Spaltung kein Beweis für die Isotriazolformel von v. Pechmann erbracht ist, so lässt sich der eigenartige Verlauf derselben doch leicht durch die Fünfringformel veranschaulichen und zwar in folgender Weise.

[1]) Ber. XXI., 2757.



Phenylendiamin konnte bei keinem Reductionsversuche nachgewiesen werden. Es spricht das gegen einen Ring von sieben oder mehr Atomen und so indirekt für die Fünfringformel von H. v. Pechmann.

Experimenteller Teil.

I. Methylphenylisotriazol.

$C_6H_5(C_2N_3H)CH_3$.

Das Methylphenylisotriazol wurde vor einiger Zeit von H. v. Pechmann[1]) aus dem Methylglyoxalosotetrazon,[2]) welches aus Methylglyoxalosazon durch Oxydation mit Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung erhalten wird, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure dargestellt. Die Ausbeute beträgt bei dieser Methode ungefähr 20 pCt. der Theorie. Zur Darstellung grösserer Mengen von Isotriazol ist die genannte Methode jedoch nicht besonders geeignet, weil man mit Vorteil nur etwa 20—30 g Osazon auf einmal verarbeiten kann. Versucht man grössere Portionen Osazon in Osotetrazon überzuführen, so wird bei der Oxydation ein beträchtlicher Teil des gebildeten Osotetrazons zersetzt, ehe das Osazon vollständig umgewandelt ist, und dadurch auch die Ausbeute an Isotriazol wesentlich verringert.

Auf bequemere Weise, bei wesentlich besserer Ausbeute, gelangt man zu dem Methylphenylisotriazol, wenn man nach folgender Methode arbeitet.

Monoacetyl-Methylglyoxalhydrazoxim. Ein Teil im Exsiccator getrocknetes Methylglyoxalhydrazoxim — dargestellt nach den Angaben von H. v. Pechmann[3]) aus Acetessigester durch Verseifen und Nitro-

[1]) Ber. XXI., 2760. [2]) Ber. XXI., 2755. [3]) Ber. XXI., 2755, 2996.

siren nach V. Meyer und Versetzen der so erhaltenen verdünnten Lösung von Isonitrosoaceton mit Phenylhydrazin — wird fein zerrieben auf einmal in drei Teile in einem geräumigen Becherglase auf 50° erhitztes Essigsäureanhydrid eingetragen. Bei fleissigem Umrühren löst sich das Hydrazoxim sehr schnell und fast vollständig auf, bis plötzlich, nach ungefähr einer Minute, unter starker Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit die Ausscheidung einer Acetylverbindung des Hydrazoxims erfolgt. Sobald die Ausscheidung beginnt, stellt man am besten das Becherglas in eine Kältemischung und sorgt durch heftiges Umrühren mit einem Glasstabe dafür, dass die Temperatur der Reaktionsmasse nicht über 70—80° steigt. Nach ungefähr zehn Minuten ist der Inhalt des Becherglases zu einem steifen Brei erstarrt. Man versetzt dann mit Wasser, lässt bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids stehen, saugt ab und wäscht die Essigsäure mit Wasser aus. Die Acetylverbindung stellt so erhalten ein gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver dar, welches zur Ueberführung in Isotriazol direct weiter verarbeitet werden kann.

Zur Analyse wurde der Körper dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in Form von stark glänzenden, langen, flachen, farblosen Nadeln erhalten, die constant bei 163° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass eine Monoacetylverbindung vorlag.

0,2103 gr gaben 35,8 cc N; t = 11,5°. b = 721 mm; entsprechend 0,0494 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{13}N_3O_2$	
N = 19,2 pCt.	9,2 pCt.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, ebenso in siedendem Alkohol, Eisessig und

Benzol, weniger leicht in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether, unlöslich in Wasser.

In kalter verdünnter Natronlauge ist die Verbindung unlöslich; der Acetylrest ist also jedenfalls in die Isonitrosogruppe eingetreten.

Methylphenylisotriazol.

Zwei Teile Acetylverbindung werden in einem geräumigen Kolben mit einem Teil krystallisirtem kohlensaurem Natron und fünfzehn Teilen Wasser vierundzwanzig Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die dabei auftretenden Erscheinungen sind folgende:

Nach fünf bis zehn Minuten fängt die Acetylverbindung an, sich zu verflüssigen und im Kühler verdichten sich farblose Oeltröpfchen; nach zwölf Stunden ist die ganze Masse in ein gelbbraunes Oel verwandelt, welches beim Erkalten noch zähflüssig wird; nach 24 Stunden bleibt das Oel auch in der Kälte dünnflüssig, und durch weiteres Erhitzen tritt keine wesentliche Veränderung mehr ein. Während der ganzen Operation kann im Kühler Ammoniak nachgewiesen werden.

Das entstandene gelbbraune Oel besteht zum grössten Teil aus Methylphenylisotriazol. Zur Reinigung treibt man dasselbe aus der mit etwas Natronlauge versetzten Reaktionsflüssigkeit durch einen kräftigen Dampfstrom über, versetzt alsdann das Destillat mit wenig Natronlauge und darauf in der Kälte so oft mit kleinen Portionen gesättigter Kaliumpermanganatlösung, bis eine bleibende Rotfärbung entsteht. Durch Zusatz von Natriumbisulfitlösung und Schwefelsäure bringt man den ausgeschiedenen Braunstein in Lösung und treibt aus der sauren Lösung das Oel abermals mit Wasserdampf über. Mit Aether dem Destillat entzogen und einmal im Vacuum fractionirt, wird das

Isotriazol als gelb gefärbtes Oel erhalten, welches nur noch geringe Mengen von Verunreinigungen enthält. Nach nochmaliger Fractionirung ist das Produkt analysenrein; es besitzt dann den von Prof. v. Pechmann für Methylphenylisotriazol angegebenen Siedepunkt 149—150°, bei 60 mm Druck[1]) und zeigt alle Eigenschaften und Reaktionen desselben.

0,2100 g gaben 0.5227 gr CO_2, entsprechend 0,1426 gr C, und 0,1079 gr H_2O, entsprechend 0,0120 gr H.

0,1547 gr gaben 36,3 cc N; t = 8,5°; b = 708 mm entsprechend 0,0411 N.

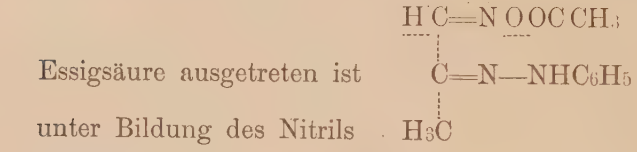
Berechnet für $C_9N_3H_9$:	Gefunden:
C 67,9	67,9 pCt.
N 26,4	26,6 »
H 5,7	5,7 »

Das Methylphenylisotriazol besitzt das specifische Gewicht $\frac{d_{15}}{d_4} = 1{,}1071$.

Die Ausbeute an Isotriazol beträgt bei dieser Methode 37—40 pCt. der Theorie. Von den Nebenprodukten bildet den grössten Teil ein braunschwarzes Harz, welches nach der ersten Destillation mit Wasserdampf im Reaktionskolben zurückbleibt. Trennt man von diesem die alkalische Lösung und sättigt dieselbe mit Kohlensäure, so fällt ein fester Körper aus, der nichts anderes ist, als aus der Acetylverbindung durch Verseifung zurückgebildetes Hydrazoxim. Filtrirt man von demselben ab und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an, so fällt ein sehr voluminöser schwach gelb gefärbter Körper aus, der, wie eine nähere Untersuchung zeigte, identisch ist mit Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

[1]) Ber. XXI., 2760.

Die Bildung dieses Körpers, welche vollständig analog ist der in der Einleitung [1]) beschriebenen Bildung von Phenylisotriazolcarbonsäure aus der Acetyl-Verbindung des Dinitrosoacetonhydrazons durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung, bei welcher Reaktion Nitril und Amid dieser Säure als Zwischenprodukte auftreten, wird jedenfalls in der Art stattgefunden haben, dass aus:



Essigsäure ausgetreten ist

unter Bildung des Nitrils

der Hydrazinbrenztraubensäure, und dass dieses alsdann durch die Einwirkung der heissen Sodalösung verseift worden ist. Die Menge des durch Verseifung zurückgebildeten Hydrazoxims beträgt ungefähr 9 pCt., die der entstandenen Hydrazinbrenztraubensäure 10 bis 11 pCt. der angewandten Acetylverbindung.

Durch längere Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Siedehitze auf Methylglyoxalhydrazoxim bildet sich ebenfalls Isotriazol; die Ausbeute bleibt jedoch weit hinter der vorigen Methode zurück; sie beträgt ungefähr 10—11 pCt. der Theorie.

Auch durch trockne Destillation von Methylglyoxalosazon bildet sich Isotriazol, jedoch nur in sehr geringer Menge.

Trinitro-Methylphenylisotriazol.

Mit rauchender Salpetersäure bildet das Methylphenylisotriazol ein schön krystallisirendes Nitro-Produkt, welches wegen seiner leichten Zugänglichkeit ein bequemes Mittel an die Hand gibt, das genannte Isotriazol zu identifiziren.

---

[1]) Seite 14.

Zur Darstellung desselben trägt man in fünf Teile rauchende concentrirte Salpetersäure einen Teil Isotriazol unter guter Kühlung allmählich ein, fügt dann noch fünf Teile concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzu und erhält so lange auf 70—80 °, bis eine Probe, mit Wasser versetzt, sofort erstarrt. Ist dieser Punkt eingetreten, so giesst man das Ganze in Wasser, saugt das abgeschiedene Nitroprodukt ab und krystallisirt es einmal aus verdünnter Essigsäure und einmal aus Alkohol um. Man erhält die Verbindung so analysenrein in langen, stark glänzenden farblosen Nadeln, die constant bei 138 ° schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass ein Trinitroprodukt vorlag.

0,2787 gr gaben 0,3776 gr CO_2 entsprechend 0,1030 gr C, und 0,0596 gr H_2O entsprechend 0,0060 gr H.

0,2095 gr gaben 53,2 cc N; t = 10 °, b = 705 mm entsprechend 0,0597 gr N.

Berechnet für $C_9H_6N_5(NO_2)_3$:	Gefunden:
C 36,7	36,9 pCt.
H 2	2,2 »
N 28,6	28,6 »

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Eisessig, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroïn.

Methylphenylisotriazolsulfosäure.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Methylphenylisotriazol selbst bei 100 ° nicht verändert.

In rauchender Schwefelsäure löst sich dasselbe jedoch unter starker Erwärmung auf unter Bildung einer in Wasser leicht löslichen Sulfosäure. Das Baryumsalz derselben ist in heissem Wasser leicht, in kaltem

Wasser ziemlich schwer löslich; das Natriumsalz krystallisirt beim Abdunsten seiner wässrigen Lösung in stark glänzenden, farblosen sechsseitigen Blättchen. Durch Reduktion der Säure mit Natriumamalgam in wässriger Lösung bildet sich Sulfanilsäure; es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Verbindung eine Monosulfosäure ist.

II. Phenylisotriazylalkohol.

$C_6H_5(C_2N_3H)CH_2OH$.

Diese Verbindung bildet sich neben Phenylisotriazolmonocarbonsäure aus dem entsprechenden Aldehyd, dem Phenylisotriazylaldehyd durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge, ebenso wie sich aus dem Benzaldehyd Benzylalkohol und Benzoësäure bilden.

Einen Teil Aldehyd übergiesst man mit zwei Teilen Wasser, bringt denselben durch Zusatz von concentrirter Natronlauge in Lösung, fügt dann noch ebensoviel Natronlauge hinzu wie zur Lösung erforderlich war und lässt bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen. Alsdann sättigt man die Lösung mit Kohlensäure, hebt das ausgeschiedene Oel ab und entzieht den Rest desselben der wässrigen Lösung durch einmaliges Ausschütteln mit Aether. Den mit dem Oel vereinigten aetherischen Auszug schüttelt man, um etwa unverändert gebliebenen Aldehyd zu entfernen, mit Natriumbisulfitlösung und darauf mit Wasser

kräftig durch und trocknet denselben mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein schwach rötlich gefärbtes Oel zurück, welches beim Erkalten zu einer strahlig kystallinischen Masse erstarrt. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroïn erhält man die Verbindung analysenrein in Form von kleinen, farblosen, zu schönen Drusen verwachsenen Prismen, die bei 67° ohne Zersetzung schmelzen.

Die Analyse gab auf die Formel $C_9H_9N_3O$ gut stimmende Zahlen.

0,2192 gr gaben 0,4962 gr CO_2 entsprechend 0,1353 gr C und 0,1017 gr H_2O entsprechend, 0,0113 gr H.

0,1613 gr gaben 35 cc N; t = 8,5°, b = 700 mm entsprechend 0,0392 gr N.

Berechnet für $C_9H_9N_3O$:	Gefunden:
C 61,7	61,7 pCt.
H 5,1	5,1 »
N 24	24,3 »

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton und heissem Ligroïn, leicht in Chloroform und Benzol, etwas löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schwach gelber Farbe auf. Eisenchlorid gibt keine Reaktion, ebenso Phenylhydrazin.

Der Phenylisotriazylalkokol ist in verdünnter Natronlauge besonders bei gelindem Erwärmen leicht löslich. Durch Zusatz von Säuren, sowie durch Sättigen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure wird er unverändert wieder ausgeschieden. Auch durch Schütteln mit Aether wird er der alkalischen Lösung entzogen.

III. Phenylisotriazylaldehyd.

$C_6H_5(C_2N_3H)CHO$.

H. v. Pechmann und K. Wehsarg[1]) haben vor einiger Zeit durch Einwirkung von Alkalien auf das Monoacetat des Dinitrosoacetonhydrazons eine Mononitrosoverbindung erhalten, die sich von dem erstgenannten Körper durch den Mindergehalt eines Moleküles Essigsäure unterscheidet. Sichere Anhaltspunkte über die Constitution dieser Verbindung konnten von den genannten Forschern damals nicht angegeben werden.

Die inzwischen aufgefundene Bildungsweise von Isotriazolen aus den Monoacetaten der Hydrazoxime durch Einwirkung von Alkalien machte es wahrscheinlich, dass der aus dem Monoacetat des Dinitrosoacetonhydrazons entstandene Körper ebenfalls ein Isotriazolderivat sei. Eine nähere Untersuchung in dieser Richtung zeigte, dass diese Verbindung leicht und glatt in die Phenylisotriazolmonocarbonsäure übergeführt werden kann, und dass sie nichts anderes ist als das Oxim des Phenylisotriazylaldehyds. Aus diesem Oxim, welches bei der auf Seite 34 näher beschriebenen Darstellung der Phenylisotriazolmonocarbonsäure ungefähr zu 9 pCt. der Theorie als Nebenprodukt entsteht, lässt sich der Phenylisotriazylaldehyd sehr leicht durch Destillation mit verdünnten Säuren gewinnen. Zu diesem Zwecke übergiesst man einen Teil Oxim mit fünf Teilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), erhitzt eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler zum Sieden und destillirt den entstandenen Aldehyd mit Wasser-

[1]) Ber. XXI., 2992.

dampf über. Zur Reinigung versetzt man das Destillat, welches den Aldehyd als weisse flockige Masse suspendirt enthält, so lange mit Natriumbisulfitlösung, bis der Aldehyd vollständig gelöst ist, schüttelt alsdann einigemale mit Aether aus, macht mit Natriumcarbonat stark alkalisch und treibt den Aldehyd abermals mit Dampf über.

Nach dem Abfiltriren und Trocknen im Exsiccator wurde die Verbindung analysirt.

0,2218 gr gaben 0,5057 gr CO_2 entsprechend 0,1379 gr C und 0,0817 gr H_2O entsprechend 0,0091 gr H.

0,1544 gr gaben 33,4 cc N; t = 13°, b = 715 mm entsprechend 0,0376 N.

Berechnet für $C_6H_5(C_2N_3H)CHO$:	Gefunden:
C 62,4	62,2 pCt.
H 4,1	4,1 »
N 24,3	24,4 »

Der Aldehyd schmilzt bei 70° und destillirt ohne Zersetzung. Ausgenommen in Wasser ist er leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. In kaltem Wasser ist er schwer löslich, etwas leichter in heissem Wasser. Versetzt man eine kalte Lösung des Aldehyds in Eisessig mit Wasser bis zur Trübung, so scheiden sich bei längerem Stehen farblose Blättchen aus.

Mit Wasserdämpfen ist der Aldehyd leicht flüchtig; die Dämpfe besitzen einen stechenden, süsslichen Geruch. Auch in festem Zustande besitzt der Aldehyd diesen Geruch, jedoch nicht in so starkem Maasse wie in Dampfform. Eine wässrige Lösung des Aldehyd reduciert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Spiegelbildung, Fehling'sche Lösung dagegen erst beim Kochen. Durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wird auf Zusatz von etwas Aldehyd allmählich violettrot gefärbt. Fast dieselbe Färbung

tritt ein, wenn man eine schwach alkalische Lösung von Diazobenzolsulfosäure mit etwas Aldehyd und Natriumamalgam versetzt. Eisenchlorid gibt keine Reaktion. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung farblos auf; schüttelt man die Lösung mit rohem Benzol, so tritt eine intensive violettrote Färbung ein. Hydroxylamin bildet das Aldoxim wieder zurück.

Durch concentrirte Alkalien wird der Aldehyd sofort in Alkohol und Säure zerlegt. In verdünnten wässrigen Alkalien ist er dagegen unverändert löslich und lässt sich, ebenso wie der Alkohol, der alkalischen Lösung durch Ansäuern wie auch durch Schütteln mit Aether entziehen. Alkoholisches Kali zersetzt den Aldehyd schon in verdünnter Lösung sofort in Alkohol und Säure.

Phenylisotriazylaldehydhydrazon.

Phenylhydrazin fällt aus der wässrig-alkoholischen Lösung des Aldehyds ein farbloses Hydrazon, welches aus Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirt. Bei schnellem Erhitzen sintert die Verbindung scharf bei 109 1/2—110° zusammen und schmilzt dann, je nach der Art des Erhitzens zwischen 118 und 140°.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H_5(C_2N_3H)CH\text{-}N\text{-}NHC_6H_5$$

0,1547 gr gaben 0,3880 gr CO_2 entsprechend 0,1058 C und 0,0709 gr H_2O entsprechend 0,0079 gr H.

0,1565 gr gaben 36,6 cc N; t = 8,5°, b = 711 mm entsprechend 0,0417 N.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_5$:	Gefunden:
C 68,4	68,4 pCt.
H 4,9	5,1 „
N 26,6	26,6 „

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

In verdünnter Natronlauge löst sich das Hydrazon nicht.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe; Eisenchlorid färbt diese Lösung dunkelblau.

IV. Phenylisotriazolnitril.

$C_6H_5(C_2N_3H)CN$

Diese Verbindung bildet sich:

1) Aus dem Dinitrosoacetonhydrazon durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Wärme.
2) Aus dem Monoacetat des Dinitrosoacetonhydrazons durch[1]) Kochen mit Natriumcarbonatlösung.
3) Aus dem Glyoxalcyanidosotetrazon[2]) durch Erwärmen mit Säuren.
4) Aus dem Amid[3]) der Phenylisotriazolmonocarbonsäure durch Destillation mit Zinkstaub.

Zur Darstellung eignet sich am besten die erste Bildungsweise.

Einen Teil auf dem Wasserbad getrocknetes Dinitrosoacetonhydrazon trägt man in zwei Teile Essigsäureanhydrid ein und erwärmt, sobald das zuerst unter starker Selbsterwärmung der Lösung ausgeschiedene Acetat wieder in Lösung gegangen ist, zwei Stunden

---

[1]) Seite 35. [2]) Ber. XXI., 3000. [3]) Seite 44.

lang zum gelinden Sieden. Alsdann destillirt man das überschüssige Essigsäureanhydrid ab, bringt den Rückstand in einen am besten mit angeschmolzener Vorlage versehenen Fractionirkolben und destillirt im Vacuum weiter. Es geht dann bei 190—192° unter 60 mm Druck ein gelb gefärbtes Oel über, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Sprit erhält man die Verbindung rein in Form von farblosen, durchsichtigen, scheinbar rhombischen Blättchen, die bei 94,5° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 pCt. der Theorie.

Die Analyse gab auf die Formel $C_9H_6N_4$ gut stimmende Zahlen.

I. 0,2206 gr gaben 0,5130 gr CO_2 entsprechend 0,1399 gr C und 0,0730 gr H_2O entsprechend 0,0081 H.

II. 0,1602 gaben 0,3727 gr CO_2 entsprechend 0,1017 gr C und 0,0551 gr H_2O entsprechend 0,0061 H.

0,1681 gaben 48,4 cc N; t=5°, b=712 mm entsprechend 0,0559 N

Berechnet für $C_8H_6N_3CN$	Gefunden:
C 63,5	I. 63,4, II. 63,4 pCt.
H 3,5	I. 3,7, II. 3,8 »
N 32,9	33,2 »

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, heissem Alhohol und heissem Ligroïn, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn in der Kälte, etwas löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Er ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; seine Dämpfe besitzen den characteristischen, stechenden Nitrilgeruch.

Durch Kochen mit Alkalien wird die Verbindung unter Ammoniakentwickelung in die bei 191° schmelzende Phenylisotriazolmonocarbonsäure[1]) verwandelt.

[1]) Ber. XXI., 2761; Seite 36.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper farblos auf und fällt durch Zusatz einer genügenden Menge Wasser wieder unverändert aus. Versetzt man die Lösung nur mit wenig, etwa 2 pCt. Wasser und lässt sie 5—6 Wochen bei Zimmertemperatur stehen, so scheiden sich durch Zusatz von Wasser neben wenig unveränderter Substanz zwei verschiedene Körper ab. Der eine, und zwar der in geringer Menge entstandene, ist Phenylisotriazolmonocarbonsäure, der andere dagegen das Amid[1]) dieser Säure. Dieselben Produkte, jedoch in umgekehrtem Mengenverhältnis, entstehen bei längerem Kochen mit Salzsäure.

Schwefelwasserstoff führt die Verbindung in ein Thioamid[2]) über, welches durch Kochen mit Alkalien zu Phenylisotriazolcarbonsäure verseift wird.

Was die Bildung des Phenylisotriazolnitrils aus Glyoxalcyanidosotetrazon anbetrifft, so ist dieselbe vollständig analog der von Prof. v. Pechmann aufgefundenen Bildungsweise des Methylphenylisotriazols aus dem Methylglyoxalosotetrazon.[3]) H. v. Pechmann und K. Wehsarg geben in ihrer Arbeit »Versuche über Hydrazoxime«[4]) schon an, dass sich beim Kochen des Glyoxalcyanidosotetrazons mit Salzsäure farblose Nädelchen verflüchtigen und vermuten in diesem Körper ein Isotriazol. Eine nähere Untersuchung der bei dieser Reaction entstehenden flüchtigen Verbindung ergab, wie zu erwarten war, dass dieselbe mit dem aus dem Dinitrosoacetonhydrazon durch Essigsäureanhydrid gebildeten Nitril identisch ist. Die Verbindung schmilzt ebenso wie das Nitril bei 94—95°, durch Alkalien wird sie zu Phenylisotriazolmonocarbonsäure verseift und ihre Dämpfe besitzen den stechenden Nitrilgeruch. Gegen Lösungsmittel verhält sie sich genau so wie das Nitril.

[1]) Seite 44. [2]) Seite 45. [3]) Seite 11. [4]) Ber. XXI., 3000.

V. Phenylisotriazolmonocarbonsäure.

$C_6H_5(C_2N_3H)COOH$.

Die Phenylisotriazolcarbonsäure wurde vor ungefähr einem Jahr von Prof. v. Pechmann aus dem Methylphenylisotriazol durch Oxydation mit Permanganat erhalten.[1]) Das Methylphenyltriazol wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; man muss dasselbe zwei bis drei Tage lang mit Permanganatlösung kochen, um einige Gramm Säure zu gewinnen. Die Darstellung grösserer Mengen Säure auf diesem Wege ist deshalb eine recht zeitraubende Arbeit. Leichter gewinnt man die Säure durch Verseifung ihres in ziemlich guter Ausbeute darstellbaren Nitrils.[2]) Weit bequemer noch, bei recht guter Ausbeute, erhält man dieselbe durch längeres Kochen der Monoacetylverbindung des Dinitrosoacetonhydrazons mit verdünnter Sodalösung.

Einwirkung von Natriumcarbonat auf Monoacetyl-Dinitrosoacetonhydrazon.

80 g Dinitrosoacetonhydrazon führt man, genau so wie es beim Methylglyoxalhydrazoxim angegeben ist, in die Acetylverbindung über, bringt dieselbe direkt nach dem Auswaschen mit Wasser in einen geräumigen Kolben, fügt 800 g zehnprocentige Natriumcarbonatlösung hinzu und erhitzt bei aufgesetztem Kühler 24 Stunden lang zum Sieden. Es löst sich hierbei zunächst ein Teil der Acetylverbindung mit dunkel-

[1]) Ber. XXI., 2761. [2]) Seite 59.

gelber Farbe auf, alsdann verflüssigt sich unter gleichzeitigem Auftreten von Ammoniak nach und nach der ungelöste Teil und im Kühler verdichten sich farblose Oeltröpfchen von Nitril. Gegen Ende der Reaktion wird die Farbe der Lösung allmählich heller und nach 24 Stunden ist sie fast ganz verschwunden. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, kühlt man ab. Es erstarrt dann das Oel zu einem festen Kuchen, und die über demselben stehende Flüssigkeit gesteht alsbald zu einem steifen Brei langer, fast farbloser Nadeln.

Wie schon in der Einleitung angegeben wurde, bilden sich bei dieser Reaktion vier verschiedene Körper. Es sind das:

1. Phenylisotriazylaldoxim.
2. Phenylisotriazolnitril.
3. Phenylisotriazolmonocarbonsäureamid.
4. Phenylisotriazolmonocarbonsäure.

Will man diese vier Reaktionsprodukte isoliren, so verfährt man am besten folgendermassen:

Man filtrirt den nach dem Abkühlen erhaltenen Krystallbrei ab. Im Filtrat befindet sich alsdann das Natronsalz der Phenylisotriazolmonocarbonsäure, welches am besten durch Zusatz von Permanganat bis zu bleibender Rotfärbung von anhaftenden Verunreinigungen befreit wird. Durch Zusatz von Natriumbisulfitlösung und Ansäuern mit Schwefelsäure löst sich der ausgeschiedene Braunstein auf, während sich die Säure als eine weisse, sehr voluminöse Masse ausscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie rein in Form von weissen glänzenden Nadeln. Die Ausbeute beträgt ungefähr 22 pCt. der Theorie.

Der Rückstand, welcher die drei anderen Reaktionsprodukte enthält, wird sorgfältig mit verdünnter Natronlauge verrieben. Das Phenylisotriazylaldoxim geht

dann in Lösung und kann nach dem Abfiltriren aus dem Filtrat durch Kohlensäure abgeschieden werden. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt 9—10 pCt. der Theorie.

Der in Natronlauge unlösliche Rückstand besteht zum grössten Teil aus Amid. Man krystallisirt denselben am besten aus heissem Benzol um; es bleibt dann das Nitril in der Mutterlauge, während das Amid fast vollständig wieder ausgeschieden wird. Die Ausbeute an Amid beträgt 54—56 pCt. der Theorie.

Handelt es sich hauptsächlich darum Säure zu gewinnen, so ist es zweckmässiger, die Reaktionsprodukte nicht zu trennen. Man versetzt alsdann die Reaktionsflüssigkeit, sobald sie fast farblos geworden ist, direkt heiss mit etwas concentrirter Natronlauge und kocht noch so lange, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Es werden hierdurch Nitril und Amid zu Säure verseift, während das Aldoxim als Natronsalz in Lösung geht. Man lässt dann erkalten, sättigt die Lösung mit Kohlensäure, filtrirt von dem ausgeschiedenen Aldoxim ab, oxydirt das Filtrat mit Permanganat und scheidet die Säure wie oben angegeben aus.

Zur Analyse wurde die durch Oxydation gereinigte Säure einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet dann glänzende farblose Nadeln und schmilzt ebenso wie die aus Methylphenylisotriazol erhaltene Säure bei 191—192°.

0,1840 gr gaben 0,3850 gr CO_2 entsprechend 0,1050 gr C und 0,0655 gr H_2O entsprechend 0,0073 gr H.

0,1939 gr gaben 39 cc N; t = 9°, b = 704 mm entsprechend 0,0439 gr N.

Berechnet für $C_9H_7N_3O_2$:	Gefunden:
C 57,1	57,1 pCt.
H 3,8	3,9 »
N 22,2	22,4 »

Die Verbindung stimmt in allen Eigenschaften mit der aus Methylphenylisotriazol durch Oxydation entstehenden Säure überein. Sie ist wie diese leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, schwer in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Eine neutrale Lösung des Ammoniaksalzes gibt farblose Niederschläge mit Silber-, Blei-, Kupfer-, Mercuro-, Cadmium-, Zink-, Mangano-, Magnesium- und Baryumsalzen. Mit Eisenchlorid erhält man einen gelben Niederschlag, Quecksilberchlorid wird nicht gefällt. Ferri-, Mangano-, Mercuro- und Silbersalze werden schon durch eine Lösung der freien Säure gefällt.

Die Säure ist unzersetzt flüchtig. Durch Destillation ihres Silbersalzes bildet sich unter CO_2 Abspaltung das Phenylisotriazol [1]). Durch Destillation mit Natronkalk wird sie vollständig zersetzt unter Bildung von Anilin und Ammoniak.

Salze der Phenylisotriazolmonocarbonsäure.

Silbersalz.

Das Silbersalz der Phenylisotriazolmonocarbonsäure ist bereits von Prof. v. Pechmann dargestellt und analysirt worden. Der gefundene Silbergehalt entspricht der Formel $C_9H_6N_3O_2Ag$ [2]).

Berechnet für $C_9H_6N_3O_2Ag$:	Gefunden:
Ag 36,5	36,5 pCt.

Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz fällt als weisser Niederschlag aus, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Kali versetzt. Dasselbe ist in Wasser

[1]) Seite 41. [2]) Ber. XXI., 2761.

sehr leicht, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Aus 96 pCt. Alkohol krystallisirt es in seidenglänzenden Täfelchen, die an der Luft schon in einigen Minuten ihren Glanz verlieren und in ein weisses Pulver zerfallen. Das lufttrockene Salz enthält etwas weniger als ein Molekül Wasser.

I. 0,2365 gr, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0142 gr H_2O.

II. 0,2388 gr, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0140 gr H_2O.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_9H_6N_3O_2K + H_2O$:	I.	II.
H_2O 7,3	6,04	5,9 pCt.

I. 0,2223 gr, bei 110° getrocknet, gaben 0,0836 gr K_2SO_4 entsprechend 0,0375 gr K.

II. 0,2248 gr, bei 110° getrocknet, gaben 0,0856 gr K_2SO_4 entsprechend 0,0384 gr K.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_9H_6N_3O_2K$:	I.	II.
K 17,2	16,9	17,1 pCt.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz fällt aus, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt. Aus heissem Wasser krystallisirt es in kleinen, durchsichtigen, federartig gruppirten Täfelchen, die vier Moleküle Krystallwasser enthalten. In kaltem Wasser ist das Salz beinahe ganz unlöslich.

0,3153 gr, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0383 gr H_2O.

0,1591 gr, lufttrocken, gaben 0,0631 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,0371 gr Ba

Berechnet	Gefunden:
für $(C_9H_6N_3O_2)_2Ba + 4H_2O$:	
Ba 23,4	23,3 pCt.
H_2O 12,3	12,1 »

Cadmiumsalz.

Das Cadmiumsalz wird durch Fällen einer neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit Cadmiumsulfat erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden, langen, farblosen Nadeln mit vier Molekülen Krystallwasser.

I. 0,3955 gr, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0512 gr H_2O.
II. 0,3792 gr, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0487 gr H_2O.

Berechnet für $(C_9H_6N_3O_2)_2Cd + 4H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O 12,9	12,9	12,8 pCt.

0,1573 gr, bei 110° getrocknet, gaben 0,0412 gr CdO. entsprechend 0,0360 gr Cd.

Berechnet für $(C_9H_6N_3O_2)Cd$:	Gefunden:
Cd 22,9	22,9 pCt.

Ester der Phenylisotriazolcarbonsäure.

Methylester.

In eine Lösung von einem Teil Säure und drei Teilen Methylalkohol leitet man so lange getrocknetes Salzsäuregas ein, bis aus einer mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzten Probe nach dem Abfiltriren und Ansäuren sich nichts mehr abscheidet. Dann lässt man erkalten, wobei die Lösung zu einer festen Krystallmasse erstarrt, versetzt mit Wasser, filtrirt den Ester ab und wäscht ihn einigemale mit Sodalösung aus. Durch einmaliges Destilliren und Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt bildet er lange, glänzende, farblose Nadeln, die bei 89—90° schmelzen.

0,2280 gr gaben 0,4959 gr CO_2 entsprechend 0,1353 gr C und 0,0923 gr H_2O entsprechend 0,0103 gr H.

0,1907 gr gaben 35,5 cc N; t = 12,5°, b = 704 mm entsprechend 0,0394 gr N.

Berechnet für $C_9H_6N_3O_2CH_3$:	Gefunden:
C 59,1	59,3 pCt.
N 20,7	20,7 »
H 4,4	4,5 »

Der Methylester ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwer löslich in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser. Unter gewöhnlichem Druck destillirt er unzersetzt bei 285—286°. In kalter verdünnter Natronlauge ist der Ester unlöslich; beim Erwärmen löst er sich darin leicht unter gleichzeitiger Verseifung auf.

Aethylester.

Der Aethylester entsteht durch Sättigung einer aethylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure. Er wird ebenso gereinigt, wie beim Methylester angegeben ist. Aus Alkohol krystallisirt er in glänzenden farblosen Nadeln, die bei 59° schmelzen. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 305—307°. Seine Eigenschaften sind denen des Methylesters vollständig analog.

0,2037 gr gaben 0,4546 gr CO_2 entsprechend 0,1240 gr C und 0,0956 gr H_2O entsprechend 0,0106 gr H.

0,2633 gr gaben 46 cc N; t=11,5°, b=720 mm entsprechend 0,0526 gr N.

Berechnet für $C_9H_6N_3O_2C_2H_5$:	Gefunden:
C 60,8	60,9 pCt.
N 19,8	20 »
H 5,1	5 »

VI. Phenylisotriazol.

$C_6H_5.C_2N_3H_2$.

a) Darstellung aus Phenylisotriazolmonocarbonsäure.

Es war zu erwarten, dass aus der Phenyltriazolcarbonsäure durch Abspalten von CO_2 das Phenylisotriazol zu erhalten sei und es wurde deshalb versucht, diese Verbindung aus der Säure durch Destillation mit Natronkalk darzustellen. Es zeigte sich jedoch, dass diese Reaktion nicht den gewünschten Verlauf nahm. Das Reaktionsprodukt bestand lediglich aus Anilin und Ammoniak; der Isotriazolring war also vollständig zerstört worden.

Ein besseres Resultat gab die trockene Destillation des Silbersalzes. 15 g Silbersalz, erhalten aus 10 g Säure, wurden in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen. Unter Auftreten von Blausäuredämpfen ging ein gelb gefärbtes Oel über, welches mit Chlorkalk die Anilinreaktion gab. Nach der Entfernung des Anilins mit Kaliumpermanganat und darauf folgende Destillation mit Wasserdampf resultirten 3 g fast farbloses Oel, welches nach zweimaligem Fractioniren den Siedepunkt 223—224° unter 716 mm Druck besass. Die Analyse gab auf die Formel $C_8H_7N_3$ gut stimmende Zahlen.

0,2086 gr gaben 0,5075 gr CO_2 entsprechend 0,1384 C und 0,0923 gr H_2O entsprechend 0,0103 gr H.

0,1167 gr gaben 30,9 cc N; t = 13,5°, b = 700 mm entsprechend 0,0340 gr N.

Berechnet für $C_8H_7N_3$		Gefunden:
C	66,2	66,3 pCt.
H	4,8	4,9 »
N	29	29,1 »

Das Phenylisotriazol ist seinen Homologen ganz ähnlich. Es verflüchtigt sich wie diese mit Wasserdämpfen und seine Dämpfe verursachen bei längerer Einwirkung einen brennenden Schmerz in der Nase. Es löst sich schwer in Wasser, leicht dagegen in fast allen anderen Lösungsmitteln. In verdünnten Säuren und Alkalien ist es eben so wenig löslich wie in Wasser. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich leicht, fällt auf Zusatz von Wasser aber wieder unverändert aus. Von Kaliumpermanganatlösung wird es nicht angegriffen.

Mononitrophenylisotriazol.

In rauchender Salpetersäure löst sich das Phenylisotriazol unter starker Erwärmung auf. Auf Zusatz von Wasser fällt ein fester weisser Körper aus, welcher, wie die Analyse erwies, ein Mononitroprodukt des Phenyltriazols ist. Da dieses Produkt so leicht erhalten werden kann und durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen ist, so eignet es sich besonders zur Characterisirung des Phenylisotriazols. Zur Darstellung trägt man in drei Teile rauchende Salpetersäure einen Teil Phenyltriazol unter Kühlung allmählich ein. Wenn die starke Selbsterwärmung nachgelassen hat, erwärmt man noch einige Minuten auf dem Wasserbade, kühlt dann ab und giesst in Wasser. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist das Nitroprodukt rein und schmilzt dann bei 183—184°.

0,1662 gr gaben 0,3062 gr CO_2 entsprechend 0,0835 gr C und 0,0506 gr H_2O entsprechend 0,0056 gr H.

Berechnet für $C_8H_5N_3NO_2$	Gefunden:
C 50,5	50,3 pCt.
H 3,2	3,4 »

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln. Sie löst sich leicht in Aether,

Aceton, Chloroform, Benzol, heissem Alkohol und heissem Ligroïn, schwer in Alkohol und Ligroïn in der Kälte, fast gar nicht in Wasser.

b) Darstellung aus Glyoxalosotetrazon.

25 g Glyoxalosotetrazon wurden nach den Angaben von Prof. v. Pechmann durch Oxydation mit Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung in Glyoxalosotetrazon übergeführt.[1])

Ein Teil desselben wurde aus Alkohol umkrystallisirt, bis es den constanten Schmelzpunkt 152° besass und analysirt.

0,2123 gr gabeg 44,9 cc N; t=14,5°, b=718 mm entsprechend 0,0505 gr N.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4$:	Gefunden:
N 23,7	23,8 pCt.

Der andere Teil, entsprechend 20 g Osazon, wurde direct nach dem Auswaschen mit Salzsäure und Eisenchlorid in dem Verhältnis, welches Prof. v. Pechmann zur Darstellung des Dimethylisotriazols angegeben hat,[2]) so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Osotetrazon in ein braunes Oel verwandelt war. Das gebildete Isotriazol wurde dann mit Dampf abdestillirt, durch Oxydation mit Permanganat gereinigt und zweimal im Vacuum destillirt. Die Ausbeute betrug 3,5 g.

Die so erhaltene Verbindung wurde durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in dasselbe bei 183 — 184° schmelzende Nitroprodukt verwandelt, welches aus dem aus der Säure dargestellten Isotriazol entsteht, und zeigte mit letzterer Verbindung in allen sonstigen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung.

---

[1]) Ber. XXI., 2756. [2]) Ber. XXI., 2759.

VII. Amid der Phenylisotriazolmonocarbonsäure.

$C_6H_5(C_2HN_3)CONH_2$.

Wie schon früher erwähnt worden ist, bildet sich dieser Körper:

1) Bei der Verseifung des Phenylisotriazolnitrils [1]).
2) Bei der Einwirkung von kohlensauren Alkalien auf Monoacetyl-Dinitrosoacetonhydrazon. [2])

Die Verseifung des Nitrils zum Amid gelingt am besten, wenn man eine mit 2—3 pCt. Wasser versetzte Lösung des Nitrils in concentrirter Schwefelsäure fünf bis sechs Wochen bei Zimmertemperatur stehen lässt. Durch Eingiessen dieser Lösung in Wasser scheidet sich dann das Amid neben gleichzeitig entstandener Säure als weise voluminöse Masse aus. Nach dem Abfiltriren zieht man die Säure durch Waschen mit kohlensaurem Natron aus, trocknet das zurückbleibende Amid auf dem Wasserbad und krystallisirt es, um die letzten Spuren von Nitril zu entfernen, einmal aus Benzol und einmal aus Wasser um.

Die Darstellung des Amids nach der zweiten, bequemeren Methode ist bereits Seite 36 näher beschrieben worden.

Aus heissem Wasser krystallisirt das Amid in langen, seidenglänzenden weissen Nadeln, die bei 143 1/2 ° schmelzen.

I. 0,2333 gr gaben 0,4898 gr CO_2 entsprechend 0,1336 gr C und 0,0936 gr H_2O entsprechend 0,0104 gr H.

II. 0,2614 gr gaben 0,5500 gr CO_2 entsprechend 0,1500 gr C und 0,1020 gr H_2O entsprechend 0,0113 gr H.

---

[1]) Seite 31; [2]) Seite 35.

0,1926 gr gaben 51 cc N; t = 10°, b = 711 mm entsprechend 0,5783 gr N.

Berechnet für $C_9H_8N_4O$	Gefunden: I.	II.
C 57,4	57,3	57,4 pCt.
H 4,3	4,4	4,3 »
N 29,8	30,0	»

Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig, heissem Wasser und heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Benzol und in Ligroïn. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. In verdünnten Alkalien ist es in der Kälte eben so wenig löslich wie in Wasser; beim Kochen löst es sich leicht unter Ammoniakentwicklung auf. Säuren scheiden aus dieser Lösung die bei 191 bis 192° schmelzende Phenylisotriazolmonocarbonsäure aus. Bei der Destillation mit Zinkstaub spaltet es sich in Wasser und Phenylisotriazolnitril.

VIII. Thioamid der Phenylisotriazolmonocarbonsäure.

$C_6H_5(C_2HN_3)CSNH_2$.

Diese Verbindung entsteht in quantitativer Menge durch Sättigung einer mit etwas Ammoniak versetzten heissen alkoholischen Lösung des Phenylisotriazolnitrils mit Schwefelwasserstoff.

In eine auf dem Wasserbad erwärmte Lösung von einem Teil Nitril, sechs Teilen Alkohol und einem fünftel Teil concentrirtem Ammoniak leitet man so lange Schwefelwasserstoff ein, bis beim Kochen einer mit Wasser versetzten Probe keine Nitrildämpfe mehr entweichen. Ist dieser Punkt eingetreten, so versetzt man

die Lösung mit heissem Wasser bis zur Trübung und kühlt ab. Das Thioamid krystallisirt dann fast rein in langen verfilzten, gelb gefärbten Nadeln aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es analysenrein in schwach gelben, beim Liegen an der Luft sich etwas dunkler färbenden Nadeln, die bei 131—132 ° schmelzen.

0,1932 gr gaben 45,6 cc N; t=3,5 °, b=716 mm entsprechend 0,0532 gr N.

0,2748 gr gaben 0,3127 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,0429 gr S.

Berechnet für $C_9H_8N_4S$:	Gefunden:
N 27,5	27,5 pCt.
S 15,7	15,6 »

Das Thioamid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Ligroïn und heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. In kalter verdünnter Natronlauge löst es sich langsam aber vollständig auf und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus. Beim Kochen mit Alkalien wird es unter Ammoniakentwicklung zu Phenylisotriazolcarbonsäure verseift. Durch Zink und Salzsäure wird es in alkoholischer Lösung schon in der Kälte zu Phenylisotriazylamin reducirt.

IX. Phenylisotriazylamin.

$C_6H_5(C_2N_3H)CH_2NH_2$.

In eine Lösung von einem Teil Thioamid in zehn Teilen Alkohol trägt man so lange granulirtes Zink und concentrirte Salzsäure in kleinen Portionen ein, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser nur noch ganz wenig getrübt wird. Dieser Punkt tritt ein, wenn ungefähr sechs Teile Zink verbraucht sind. Man filtrirt dann ab, dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und filtrirt wieder. Die so erhaltene Lösung enthält das salzsaure Salz der Base neben Chlorzink. Um daraus die Base zu isoliren, fügt man unter Abkühlung so lange ganz concentrirte Natronlauge hinzu, bis das zuerst ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder vollständig gelöst ist, hebt das ausgeschiedene Oel ab, verdünnt darauf die Lösung mit viel Wasser und entzieht derselben den Rest der Base durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether. Die mit dem Oel vereinigten aetherischen Auszüge schüttelt man, um die grösste Menge Wasser zu entfernen, mit festem Kaliumhydroxyd einige Zeit heftig durch, filtrirt dann und leitet in das Filtrat feuchtes Kohlendioxyd ein. Es scheidet sich dann ein weisser sehr voluminöser Körper aus, der, wie eine Kohlensäurebestimmung nach Bunsen zeigte, nichts anderes ist als das Carbonat des Phenylisotriazylamins. Zur Analyse wurde das Carbonat im Exsiccator getrocknet.

0,4891 gr verloren 0,0522 gr CO_2.

Berechnet für $(C_9H_{10}N_4)_2H_2CO_3$:	Gefunden:
CO_2 10,5	10,7 pCt.

In Wasser und Alkohol ist das Carbonat bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer, in der Wärme dagegen sehr leicht löslich. Die Ausbeute von Carbonat beträgt 33 pCt. des verarbeiteten Thioamids.

Aus dem Carbonat lässt sich die freie Base sehr leicht rein darstellen. Man löst dasselbe in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure auf, macht die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch und extrahirt sie dreimal mit Aether. Nach dem Trocknen mit Kaliumhydroxyd destillirt man den Aether ab und fractionirt das zurückbleibende gelbe Oel einmal im Vacuum. Man erhält die Base so als schweres, schwach gefärbtes, fast geruchloses Oel, welches unter 100 mm Druck bei 222—223 ° siedet und beim Stehen an der Luft begierig Kohlensäure anzieht.

0,2477 gr gaben 0,5620 gr CO_2 entsprechend 0,1533 gr C und 0,1322 gr H_2O entsprechend 0,0147 gr H.

0,1243 gaben 36,4 cc N; t = 19 °, b = 713 mm entsprechend 0,0403 gr N_1.

Berechnet für $C_9H_{10}N_4$:	Gefunden:
C 62,1	61,9 pCt.
H 5,7	5,9 »
N 32,2	32,4 »

Das Triazylamin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, schwer in Wasser und in Ligroïn. Mit Wasserdämpfen ist es fast gar nicht flüchtig. In flüssigem Zustand ist die Verbindung, wie schon erwähnt, fast geruchlos, in Dampfform besitzt sie dagegen einen recht stechenden Geruch.

Hydrochlorat.

Dasselbe scheidet sich beim Uebergiessen der Base mit concentrirter Salzsäure als weisse Masse aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und scheidet sich beim Eindunsten der wässrigen Lösung in durch-

sichtigen, farblosen, zu schönen Drusen zusammengewachsenen Tafeln aus, die bei 228 – 229° schmelzen.

Eine Chlorbestimmung nach Vollhard gab gut stimmende Zahlen.

0,0900 gr gebrauchten 42,7 cc $^1/_{100}$ Normalsilberlösung, entsprechend 0,0152 gr Cl.

Berechnet für $C_9H_{10}N_4HCl$:	Gefunden:
Cl 16,9	16,9 pCt.

Platindoppelsalz.

Aus der Lösung des Hydrochlorats fällt Platinchlorid ein in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliches gelbes Platindoppelsalz, welches aus heissem Wasser in langen, schief abgestumpften Prismen ohne Krystallwasser krystallisirt.

0,1731 gr gaben 0,0442 gr Platin.

Berechnet für $2C_9H_{10}N_4HCl.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 25,7	25,5 pCt.

Quecksilberchlorid fällt aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorats ein in kaltem Wasser schwer in heissem Wasser leicht lösliches Doppelsalz, welches aus heissem Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt. Chlorzink gibt ein in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliches, in langen farblosen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Weinsäure löst die freie Base auf unter Bildung eines Tartrats. Dasselbe scheidet sich jedoch erst nach längerem Stehen aus der concentrirten Lösung in derben, gut ausgebildeten durchsichtigen Krystallen aus. Mit Schwefelkohlenstoff gibt die Base in ätherischer Lösung sofort einen weissen voluminösen Niederschlag. In heissem Wasser ist derselbe leicht löslich und krystallisirt daraus beim Abkühlen in farblosen, stark glänzenden Tafeln, die bei 122—123° schmelzen.

Salpetrige Säure verwandelt die Base unter Stickstoffentwicklung in einen zuerst öligen, bald jedoch fest werdenden farblosen Körper, der nach dem Waschen mit Natriumcarbonatlösung und darauf folgendem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroïn Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt des Phenylisotriazylalkohols [1]) besitzt, mit Phenylhydrazin nicht reagirt und durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte zu Phenylisotriazolmonocarbonsäure oxydirt wird.

Verhalten der Phenylisotriazolmonocarbonsäure gegen Reductionsmittel.

10 g Säure übergiesst man in einem geräumigen Kolben mit 130 g Wasser, bringt sie durch Zusatz von Natronlauge (1:5) in Lösung und fügt zum Schluss 280 g 4 pCt. Natriumamalgam hinzu. Die Flüssigkeit erwärmt sich schnell von selbst, ohne dass entweichender Wasserstoff zu bemerken ist. Nach zehn Minuten langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur setzt man den Kolben an einen Kühler und leitet während einer halben Stunde einen kräftigen Dampfstrom durch die Flüssigkeit. Es geht dabei zuerst eine erhebliche Menge Anilin und Ammoniak über und das Destillat reagirt stark alkalisch. Gegen Ende der Reaktion enthält das Destillat nur noch wenig Anilin und Curcumapapier wird eben noch gebräunt. Man unterbricht dann die Destillation, versetzt die vom Quecksilber abgegossene Lösung mit Salzsäure bis Tropäolinpapier eben violett gefärbt wird, wobei ein starker Geruch nach Blausäure auftritt, fügt etwas essigsaures Natron sowie 15—20 g

[1]) Seite 26.

Eis hinzu und lässt eine Stunde stehen. Es scheidet sich dann ein weisses krystallinisches Pulver aus, welches nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser am besten aus heissem Sprit umkrystallisirt wird. Man erhält die Verbindung so in kleinen sechsseitigen Täfelchen die bei 159° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der angewandten Säure. Die Analyse zeigte, dass dieser Verbindung die Formel $C_8H_{10}N_2O_2$ zukommt.

I. 0,2034 gr gaben 0,4274 CO_2 entsprechend 0,1165 gr C und 0,1130 gr H_2O entsprechend 0,0126 gr H.

II. 0,2961 gr gaben 0,6255 gr CO_2 entsprechend 0,1706 gr C. 0,1846 gr gaben 28,3 cc N; b = 713 mm, t = 19° entsprechend 0,0311 gr N.

Berechnet für $C_8N_2H_{10}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C 57,8	57,3	57,6 pCt.
H 6	6,2	»
N 16,9	16,9	»

Die Verbindung löst sich sowohl in Alkalien, als auch in Mineralsäuren, dagegen nicht in verdünnter Essigsäure.

Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte sofort, Fehling'sche Lösung in der Kälte erst allmählich, in der Wärme dagegen sehr schnell.

Ein Vergleich dieser Verbindung mit der von Elbers[1]) aus Glyoxylsäurehydrazon durch Einwirkung von Natriumamalgam erhaltenen Hydrazidoessigsäure zeigte, dass die beiden Körper identisch sind. Elbers gibt an[2]), dass Hydrazidoessigsäure durch ammoniakalische Kupferlösung leicht zu Glyoxylsäurehydrazon oxydirt wird. Um zu sehen, ob diese Eigenschaft auch dem beschriebenen Reductionsprodukte zukam, wurde

[1]) Annal. 227, 353. [2]) ibid.

dasselbe in ammoniakalischer Lösung mit ammoniakalischer Kupferlösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fiel alsdann eine gelb gefärbte Verbindung aus, die aus Wasser in Nadeln krystallisirte und nach dreimaligem Umkrystallisiren mit Glyloxylsäurehydrazon genau gleich unter Zersetzung schmolz. Auch in allen sonstigen Eigenschaften stimmte die Verbindung mit dem Hydrazon der Glyoxylsäure überein.

Es ist also hierdurch erwiesen, dass die Phenylosotriazolmonocarbonsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam nicht einfach reducirt, sondern nach der auf Seite 19 angegebenen Gleichung in Blausäure und Hydrazidoessigsäure gespalten wird.